

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑯ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭56-14550

⑯ Int. Cl.³
C 08 L 75/04
C 08 G 18/61
// D 21 H 1/40

識別記号
7342-4 J
7016-4 J
7107-4 L

⑯ 公開 昭和56年(1981)2月12日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑯ 工程剝離紙用樹脂組成物

⑯ 特願 昭54-89149
⑯ 出願 昭54(1979)7月13日
⑯ 発明者 高見沢稔
安中市磯部3-17-3
⑯ 発明者 篠原紀夫
安中市磯部3-19-1
⑯ 発明者 山本靖
高崎市八幡町992-4
⑯ 発明者 谷野助
徳島県板野郡藍住町奥野字前川

(番地なし)

⑯ 発明者 高野清志
徳島市北田宮3-7-30
⑯ 発明者 森文明
阿南市新野町常政64
⑯ 出願人 信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6
番1号
⑯ 出願人 徳島精油株式会社
徳島市北田宮三丁目8番40号
⑯ 代理人 弁理士 山本亮一

明細書

1. 発明の名称

工程剝離紙用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. (1) 1分子中のけい素原子に結合した有機基の
15~50モル%がフェニル基であり、かつ
残りの有機基のうち少なくとも1個は式
HO-R-(8)_a-R-

(式中のRは二価炭化水素基を表し、aは0
または1である)で示されるヒドロキシ基置
換有機基であるオルガノポリシロキサンで変
性してなるシリコーン変性アクリル樹脂

100重量部、

および

(2) ポリイソシアネート化合物

5~450重量部、

からなる工程剝離紙用樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は工程剝離紙用樹脂組成物に関するもの
であり、より具体的にはウレタン樹脂、塩化ビニ
ル樹脂、ポリアミド樹脂、アミノ酸樹脂などから
キヤステイング法などにより、合成皮革を製造す
る際に使用される工程紙用剝離剤組成物で、工程
剝離剤としての一般的品質はもちろん剝離性、特
に高温での剝離性、光沢などにすぐれた新規な剝
離剤組成物に関するものである。

従来、工程紙の表面を離型性(剝離性)にする
ための樹脂組成物としては、ポリプロピレン系、
アミノアルキド樹脂系、シリコーン系の3種が代
表的なものとして知られている。しかしながら、
ポリプロピレン系のものは、くり返し使用された
場合の剝離性の持久性にはすぐれているが、比較
的高温での使用には限界があり、この場合に剝離
面が傷つき易く、またエナメル(強光沢)タイプ
の製品(合成皮革等)が得られないなどの難点を
有している。

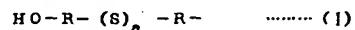
④ ポリイソレアノート化合物

5~450重量部、

からなるものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で使用される④成分はシリコーン変性アクリル樹脂であるが、この変性に使用するシリコーンは、1分子中のけい素原子に結合した有機基の15~50モル%がフェニル基であり、かつ残りの有機基のうち少なくとも1個は式



(Rおよびaは前記のとおり)で示されるヒドロキシ基置換有機基であるオルガノポリシロキサンであることが必要とされるが残余の有機基はメチル基、エチル基、オクチル基等のアルキル基、ハロゲン、シアノ基等で置換されたアルキル基などのいずれでもよい。

このオルガノポリシロキサンの分子構造は、前記したように耐熱性にすぐれており、良好な光沢

- 4 -

他方、アミノアルキド樹脂系のものは光沢にすぐれている反面剝離性に乏しく、またシリコーン系のものは剝離性の点ではすぐれているが、光沢が悪いためエナメルタイプの合成皮革用には不向きであるなどの難点を有している。

本発明は耐熱性にすぐれており、良好な光沢を有し(光沢にすぐれた製品が得られる)、しかも剝離性のよい工程剝離紙を得るために新規な剝離剤組成物を提供しようとするもので、これは

④ 1分子中のけい素原子に結合した有機基の15~50モル%がフェニル基であり、かつ残りの有機基のうち少なくとも1個は式



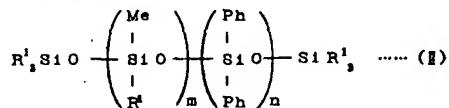
(式中のRは二価炭化水素基を表し、aは0または1である)で示されるヒドロキシ基置換有機基であるオルガノポリシロキサンで変性してなるシリコーン変性アクリル樹脂

100重量部、

および

- 3 -

を有し、剝離性のよい工程剝離紙を得るという本発明の目的ないし効果が達成される限り、直鎖状構造のもののほか、分枝鎖状構造(三次元構造)のいずれでもよいが、アクリル樹脂との相溶性に比較的すぐれているものが望ましい。分子構造の好みらしい具体例をあげれば次のとおりである。



上記式においてMeはメチル基、Phはフェニル基を示し、m、nは正の整数で、m+nは30~1000より望ましくは50~200である。R¹は有機基を示すがそのうち少なくとも1個は前記した式(I)で示されるヒドロキシ基置換有機基であり、かつ全有機基中フェニル基は15~50モル%である。R¹のさらに残りの基はメチル基、エチル基、オクチル基等のアルキル基、ハロゲン、シアノ基等で置換されたアルキル基などのいずれ

でもよい。

本発明においてオルガノポリシロキサン中のフェニル基量が15~50モル%とされ、かつ残りの有機基のうち少なくとも1個が前記式(II)で示されるヒドロキシ基置換有機基とされる理由は、このようなオルガノポリシロキサンを使用することにより、剝離性、光沢、合成皮革用樹脂に対するはじきなどの性能を満足することができるからである。

前記(II)式のヒドロキシ基置換有機基中のRは二価炭化水素基、aは0または1を示し、このような有機基としては-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-(CH₂)_b-S-(CH₂)_c- (bは1または2、cは2または3)が例示される。

上記オルガノポリシロキサンを使用して、④成分であるシリコーン変性アクリル樹脂を得る方法としては、主に(II)アクリル樹脂を得る通常の合成反応すなわちα、β-不飽和酸もしくはそのエス

- 5 -

- 6 -

テル等のモノマーを重合反応させる際に前記オルガノポリシロキサンを同時に反応させる方法。(2)あらかじめ合成された一般のアクリル樹脂に、オルガノポリシロキサンを反応させる方法の2通りがある。

(1)の方法において使用される α 、 β -不飽和酸およびそれらのエステルとしては、アクリル酸、メタクリル酸およびそれらのメチル、エチル、ブチル、2-エチルヘキシル、ステアリル、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピルエステル、さらにはアリルアルコール、N-メチロールのメタクリルアミドやアクリルアミドなどが例示される。

また、上記单體の使用にあたつて適宜使用されるコモノマーとしてはマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ステレン、 α -メチルステレン、 β -エチルステレン、メタクリル酸グリシル、アクリル酸グリシル、酢酸ビニル、プロピオン酸

- 7 -

オルガノポリシロキサンの使用量は、前記(1)の方法の場合と同様に最終的に得られるシリコーン変性アクリル樹脂固型分に対して0.1～5.0重量%好ましくは1～4.0重量%となるようにすることが望ましい。

なお、(2)の方法を実施する場合にアミノ樹脂などを少量の割合で併用することは差支えない。

つぎに、(1)成分であるポリイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどが、そのままあるいは混合して使用しても差支えないが、毒性や貯藏安定性などの点から、たとえばデスマジユールTT、デスマジユールL、デスマジユールN、デスマジユールIL、デスマジユールHL(以上バイエル社製、商品名)などのジイソシアネートの多価アルコールアダクト体、ジイソシアネートの2種体あるいは重合体などを

ビニルなどが例示される。

反応はアクリル樹脂を合成する一般的な方法によればよく、反応温度は、通常、30～150°C好ましくは100～150°Cとすればよい。

オルガノポリシロキサンの使用量は最終的に得られるシリコーン変性アクリル樹脂固型分に対して0.1～5.0重量%好ましくは1～4.0重量%となるように使用することが望ましい。

つぎに、(2)の方法は合成された一般のアクリル樹脂に、オルガノポリシロキサンを反応させるこにより行われるが、この際に使用されるアクリル樹脂としては従来公知とされているいづれのものでもよい。

反応温度は60～150°C好ましくは100～150°Cとすることがよく、反応の進行は粘度、ヒドロキシル値を同時に測定することにより確認することができる。したがつて反応はこれらの値が所望の値になるまで続ければよい。

- 8 -

用いる方が好ましい。

(1)成分と(2)成分の配合割合は、(1)成分の100重量部あたり、(2)成分を5～45.0重量部とすることが望ましく、この範囲外では目的とするすぐれた性能を有する工程剝離紙を得ることができない。

なお、本発明の工程剝離紙用樹脂組成物には、必要に応じ通常のアルキド樹脂、アクリル樹脂、シリコーン変性アルキド樹脂等を配合することは差支えない。

本発明の樹脂組成物は、通常、溶剤溶液とされていることがその使用上便利であり、このために使用される溶剤としては(1)成分や(2)成分と反応性を有しないものであればよく、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフランなどの1種または2種以上の混合物が使用される。使用は通常樹脂固型分が10～60%の範囲となるようにすればよ

- 9 -

- 10 -

い。

以上の方法で得られた樹脂組成物はコート紙に塗布し、130～200℃で加熱硬化させることにより剥離性にすぐれた光沢面を有する工程紙が得られる。

本発明によつて得られる樹脂組成物を用いた工程紙は、従来の工程紙に比べ光沢がよく、さらに剥離性、耐熱性にすぐれたものであり、また合成皮革を製造する場合、高温短時間処理が可能であり、生産面での合理化が期待できる。

また、本発明によつて得られる剝離剤は塗膜も強く、反復剥離性にもすぐれしており、エナメルタイプからつや消し剤を配合したつや消しタイプまで全てに適用可能な新規剝離剤組成物である。

つぎに、本発明の具体的実施例をあげる。

合成例1

〔オルガノポリシロキサンの合成〕

分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封

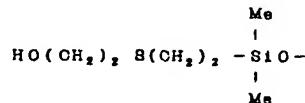
-11-

リシロキサンが705g得られた。

合成例2

〔オルガノポリシロキサンの合成〕

分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖され、主鎖がジメチルシロキサン単位75モル%とシフエニルシロキサン単位25モル%から構成されてなる粘度1000センチポイズ(25℃)を有する原料ジオルガノポリシロキサン1000g、2-メルカブトエタノール16g、ベンゾフエノン4g、さらにトルエン1000gをフラスコに仕込み、前例と同様にして光照射し反応させたところ、上記原料ジオルガノポリシロキサンの分子鎖両末端が式



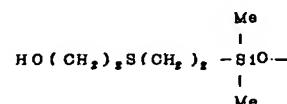
で示される構造のものに変換され、主鎖が同様の構造のものからなる粘度2000センチポイズ

-13-

特開昭56-14550(4)

鎖され、主鎖がジメチルシロキサン単位65モル%とシフエニルシロキサン単位35モル%から構成されてなる粘度1900センチポイズ(25℃)を有する原料ジオルガノポリシロキサン700g、2-メルカブトエタノール13.3g、光反応促進剤としてのベンゾフエノン2g、さらに反応媒体としてのトルエン700gをフラスコに仕込み、ついでこのフラスコ内に上部から100Wの高圧水銀灯を挿入し2時間照射して反応させた。

反応混合物からトルエンを減圧下に留去したところ、上記原料ジオルガノポリシロキサンの分子鎖両末端が式



で示される構造のものに変換され、主鎖が同様の構造のものからなる粘度2500センチポイズを有するヒドロキシ基置換有機基含有ジオルガノポ

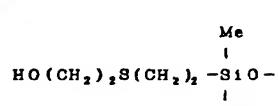
-12-

(25℃)を有するヒドロキシ基置換有機基含有ジオルガノポリシロキサンが1005g得られた。

合成例3

〔オルガノポリシロキサンの合成〕

分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖され、主鎖がジメチルシロキサン単位85モル%とシフエニルシロキサン単位15モル%から構成されてなる粘度300センチポイズ(25℃)を有する原料ジオルガノポリシロキサン800g、2-メルカブトエタノール40g、ベンゾフエノン5g、さらにトルエン800gをフラスコに仕込み、前例と同様にして光照射し反応させたところ、上記原料ジオルガノポリシロキサンの分子鎖両末端が式



で示される構造のものに変換され、主鎖が同様の

-14-

機造のものからなる粘度 800 センチボイズ (25°C) を有するヒドロキシ基置換有機基含有ジオルガノポリシロキサンが 830 g 得られた。

合成例 4

〔シリコーン変性アクリル樹脂の合成〕

合成例 1 で得たヒドロキシ基置換有機基含有ジオルガノポリシロキサン 40 部とキレン 304 部を反応器に仕込み、窒素ガスふん囲気にて内温 125~130°C に昇温し、これに下記混合溶液を 3 時間を要して一定速度で滴下した。

メタクリル酸	40 部
メタクリル酸メチル	180
メタクリル酸ブチル	80
ステレン	60
アクリル酸-2-ヒドロキシエチル	40
α, α' -アゾビスイソブチロニトリル	11
ジーニーブチルバーオキサイド	2

滴下終了後同温度で 5 時間反応を続けてシリコーン

- 15 -

特開昭56-14550(5)

ン変性アクリル樹脂液 755 部を得た。このものの物性は下記に示すとおりであつた。

固型分 60.5%

粘度 (注) T

ヒドロキシル価 25

(注) 粘度はガードナ粘度計による値 (25°C)、以下同様。

合成例 5

〔シリコーン変性アクリル樹脂の合成〕

合成例 1 で得たヒドロキシ基置換有機基含有ジオルガノポリシロキサン 80 部とキレン 331 部を反応器に仕込み、125~130°C に昇温し、これに下記混合溶液を 3 時間を要して滴下した。

アクリル酸	40 部
メタクリル酸メチル	120
アクリル酸ブチル	200
アクリル酸-2-ヒドロキシエチル	40
α, α' -アゾビスイソブチロニトリル	11

- 16 -

シリコーン変性アクリル樹脂 820 部を得た。このものの物性は下記のとおりであつた。

固型分	59.8%
粘度	K
ヒドロキシル価	23

合成例 6

〔シリコーン変性アクリル樹脂の合成〕

合成例 2 で得たヒドロキシ基置換有機基含有ジオルガノポリシロキサン 42 部、テスロイド 795 (徳島精油製、アクリル樹脂、粘度 K、酸価 7.0、ヒドロキシル価 7.2、60% キレン溶液) 700 部を反応器に仕込み、130~180°C で約 5 時間反応させてシリコーン変性アクリル樹脂 742 部を得た。このものを固型分が 60 重量 % になるようにキレンで希釈した。

粘度 0

- 17 -

酸価 6.3

ヒドロキシル価 6.6

合成例 7

〔シリコーン変性アクリル樹脂の合成〕

合成例 3 で得たヒドロキシ基置換有機基含有ジオルガノポリシロキサン 40 部とキレン 304 部を反応器に仕込み、合成例 5 と同様の混合溶液を 3 時間を要して滴下し反応させてシリコーン変性アクリル樹脂液 755 部を得た。このものの物性は下記のとおりであつた。

固型分	60.0%
粘度	L
ヒドロキシル価	25

実施例 1

合成例 4 で得たシリコーン変性アクリル樹脂液 88 部とデスマジユル L 12 部を固型分が 40% になるように希釈した。このワニスをコート紙〔神崎製紙機製、ミラーコート紙、米坪 130 g/m²〕

- 18 -

に塗膜が10μになるように塗工し、熱風乾燥器
中で150°C×1分硬化して工程剝離紙を得た。

このときの光沢(村上色彩技術研究所製、75°)
は103%であつた。

また、この剝離紙上に一液型ポリウレタン溶液
〔大日本インキ化学工業製、クリスピオン5516
S〕を塗膜が20μになるよう塗工し、熱風乾燥
器中で130°C×2分乾燥して剝離力試験に供し
た。このときの剝離力は28g/3cmであつた。

また、くり返し使用後の3回目の剝離力は50g
/3cmであつた。

実施例2

合成例6で得たシリコーン変性アクリル樹脂
73部とデスマジュールL27部使用し、実施例
1と同様にして工程剝離紙を作成し、同様に光沢、
剝離力を測定したところ、光沢103%、剝離力
23g/3cm、くり返し使用3回目の剝離力は
50g/3cmであつた。

-19-

実施例3

合成例5で得たシリコーン変性アクリル樹脂
50部とテスロイド795を50部、デスマジュ
ールL28部を5部使用し、実施例1と同様にし
て工程剝離紙を作成し、同様に光沢、剝離力を測
定したところ、光沢103%、剝離力25g/3
cm、くり返し使用3回目の剝離力50g/3cmで
あつた。

実施例4

合成例7で得たシリコーン変性アクリル樹脂
39部、トクレノール2411-60〔徳島精油
製、ヤシ油変性アルキド樹脂、油長33、60
%キシレン溶液〕39部、デスマジュールL22
部を使用し、実施例1と同様にして工程剝離紙を
作成し、同様に光沢、剝離力を測定したところ、
光沢101%、剝離力35g/3cm、くり返し使
用3回目の剝離力80g/3cmであつた。

比較例1

-20-

工程紙用剝離剤テスピール8p94P〔徳島精
油製、光沢型アミノアクリル樹脂〕100部に
ドライヤー50を5部配合して、実施例1と同様
にして工程剝離紙を作成し、同様に光沢、剝離力
を測定したところ、光沢99%、剝離力300g
/3cm以上、くり返し使用3回目は剝離しなかつ
た。

比較例2

テスロイド795を100部とデスマジュール
Lを41部使用し、実施例1と同様にして工程剝
離紙を作成し、同様に光沢、剝離力を測定したと
ころ、光沢103%、剝離力300g/3cm以上、
くり返し使用3回目の剝離力300g/3cm以上
であつた。

代理人
弁理士 山本亮

-21-